



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION



COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 04 JUL. 2000

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

THIS PAGE BLANK (USPTO)



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI



N° 55 -1328

REQUÊTE EN DÉLIVRANCEConfirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir en lettres capitales

08 540a W/170299

DATE DE REMISE DES PIÈCES 04/08/99 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 99 10 172 DÉPARTEMENT DE DÉPÔT 99 DATE DE DÉPÔT 04 AOUT 1999		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Jacques BAUVIR c/o Service SGD/LG/PI-LAD 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09 n° du pouvoir permanent : PG 7114 références du correspondant : P10-1141 téléphone : 04 73 23 73 68									
2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle <input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire <input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> demande initiale <input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n° _____ date _____		Établissement du rapport de recherche <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input type="checkbox"/> non									
Titre de l'invention (200 caractères maximum) PROCÉDE DE FABRICATION DE PIÈCES EN COMPOSITE FORTEMENT SOLLICITEES.											
3 DEMANDEUR (S) n° SIREN _____ code APE-NAF _____ Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination CONCEPTION ET DÉVELOPPEMENT MICHELIN		Forme juridique Société Anonyme									
Nationalité (s) SUISSE Adresse (s) complète (s) Route André Pillier, 30 - 1762 GIVISIEZ		Pays Suisse									
En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/>											
4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée											
5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission											
6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE <table border="1"> <thead> <tr> <th>pays d'origine</th> <th>numéro</th> <th>date de dépôt</th> <th>nature de la demande</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td> </td> <td> </td> <td> </td> <td> </td> </tr> </tbody> </table>				pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande				
pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande								
7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° _____ date _____ n° _____ date _____											
8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire) Jacques BAUVIR, Mandataire 422-5/PP-197		SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI									

La présente invention concerne les procédés de fabrication de pièces composites, notamment dans le cas de pièces de formes complexes. Elle se rapporte plus particulièrement aux pièces composites très fortement sollicitées mécaniquement.

Un procédé de fabrication de pièces composites consiste à mouler une pâte par compression sous de hautes pressions puis à effectuer la polymérisation complète avant de démouler. La pâte a été préparée auparavant, et comporte un mélange de résine et de fibres courtes. Ce procédé est très largement utilisé en raison de son aptitude à la fabrication de pièces de formes complexes et de sa grande productivité. Cependant, le procédé de moulage par compression est incompatible avec l'utilisation de fibres de renforcement longues. Pour cette raison, on ne peut pas envisager de réaliser par ce procédé les pièces les plus sollicitées mécaniquement.

On connaît d'autres techniques permettant de mettre en oeuvre des fibres de renforcement longues. L'une de ces techniques est appelée « pultrusion ». Il s'agit de dérouler les fibres de longueur illimitée, et de les plonger dans un bain de résine pour en assurer l'imprégnation. Ensuite, on les tire au travers d'une filière chauffée, puis au travers d'une enceinte chauffée où s'effectue la polymérisation. On peut de cette façon tirer en continu des produits de section quelconque, dictée par la forme de la filière. Mais il s'agit toujours de produits droits. Une autre technique connue est l'enroulement filamentaire. Sur un mandrin mobile en rotation et en translation, on enroule des ensembles de fibres de renforcement préimprégnées. L'objet fabriqué est polymérisé en étuve. On obtient des tubes, ou des pièces de grandes dimensions comme des réservoirs. Mais outre le fait que la variété de formes est très restreinte, il est difficile de positionner rigoureusement les fibres dans l'épaisseur de la paroi fabriquée. Celles-ci ont tendance à se rapprocher de la surface du mandrin. Il est également difficile de maintenir une proportion de fibres par rapport à la résine constante dans toute l'épaisseur de la paroi.

On connaît aussi des techniques de moulage de pièces réalisées en composite, faisant notamment appel à une préforme, elle même moulée, pour faciliter la mise en place des fibres de renforcement. Il a été proposé dans le brevet EP 0 655 319 de stabiliser une préforme en résine comportant des fibres de renforcement en chauffant la préforme jusqu'à une température dite de gélification, pour obtenir une préforme de consistance pâteuse, dont la viscosité permet encore un moulage par compression. Puis on démoule la préforme pâteuse et on la met en place dans un

second moule porté à une température supérieure à la température de gélification, afin d'effectuer un moulage par compression de la préforme pâteuse tout en effectuant la polymérisation.

Cependant, le problème d'une telle gélification est qu'il est difficile de maîtriser le stade auquel on amène la prépolymérisation. Or il faut atteindre une consistance suffisante pour que les manipulations ultérieures ne provoquent pas trop de désorganisations dans le positionnement des fibres. Bien sûr plus la prépolymérisation est avancée et mieux on maintient les fibres, mais plus il devient difficile de changer la forme lors du moulage ultérieur de la préforme. Par ailleurs, il est en outre très difficile, même quasi impossible, d'interrompre le processus de polymérisation subséquent à la gélification, qui peut parfois être très rapide en raison de l'exothermie de la réaction. Dans ce cas, les propriétés mécaniques de la résine renforcée deviennent rapidement trop importantes, ce qui est incompatible avec un moulage ultérieur.

Ainsi, sauf pour des pièces en composite de forme plane ou en barre ou en tube rectiligne, ou pour d'autres formes simples, on n'a pas réussi jusqu'à ce jour à positionner individuellement des fibres très longues exactement selon l'orientation voulue et en densité correctement maîtrisée dans toute l'épaisseur de la pièce. On peut noter que, dans le brevet précité, on coupe les fibres pour faciliter leur mise en oeuvre. Il en résulte une inévitable dégradation de l'effet de renforcement. On entend par « très grande longueur » une longueur qui n'est limitée que par les dimensions de la pièce, ou du moins par les dimensions des parties de la pièce qui doivent être renforcées, sans que cette longueur soit limitée par des contraintes venant du procédé de mise en oeuvre. On entend par « positionner individuellement » le fait de partir de filés ou de tissus plans simples, et non pas de tissus à trois dimensions qui sont chaque fois spécifiques d'une seule pièce fabriquée et qui posent eux aussi d'importants problèmes de manipulation.

L'objectif de l'invention est de proposer un procédé permettant de fabriquer des pièces composites sans dégradation de l'effet de renforcement maximal possible en fonction des fibres sélectionnées, et qui soit applicable à des formes très variées, notamment des rayons de courbure très petits. Pour pouvoir atteindre les formes les plus complexes et aussi dans certains cas pour pouvoir marier la structure composite avec d'autres matériaux comme du caoutchouc, un autre objectif est de pouvoir introduire les constituants de la pièce composite dans un moule ouvert, comme un moule pour pneumatiques, ce qui exclut les techniques d'injection. L'invention vise à proposer une

technique de fabrication qui réponde aux objectifs mentionnés ci-dessus et qui se prête à la mécanisation et aux cadences rapides recherchées pour les fabrications industrielles.

L'invention a pour objet un procédé de fabrication de pièces composites d'épaisseur donnée, contenant des fibres de renforcement parallèles à une direction de renforcement privilégiée, lesdites fibres étant noyées dans une matrice à base d'une composition contenant une résine et un photoinitiateur de polymérisation, comportant les étapes suivantes :

- disposer lesdites fibres de renforcement sensiblement parallèlement à un plan et les imprégner de ladite composition ;
- exposer la composition contenant lesdites fibres, en couche d'épaisseur très inférieure à ladite épaisseur donnée, à un rayonnement ionisant dont la longueur d'onde est inférieure à 450 nanomètres, pour commencer la polymérisation de la résine et obtenir un précomposite dans lequel ladite composition est sensiblement en phase solide ;
- prélever des tronçons dans le précomposite et les appliquer sur un support dont la forme est dictée par la forme d'une face de la pièce composite à fabriquer, en les empilant les uns sur les autres en nombre dicté par ladite épaisseur donnée, et leur faire épouser intimement ladite forme du support ;
- soumettre l'empilage à un moulage final sous une pression et à une température appropriées afin de polymériser la résine et solidariser les différents tronçons de précomposite.

Le procédé s'adresse plus spécialement à l'utilisation de fibres de longueur infinie. On part d'un filé comportant en général un grand nombre (de l'ordre d'une centaine) de filaments élémentaires d'un diamètre de quelques microns, ces filaments étant tous côte à côte, donc sensiblement parallèles entre eux, à quelques chevauchements près. S'il est en effet impossible de garantir un rangement des filaments absolument parfaitement en parallèle, on veut indiquer par l'expression « sensiblement parallèlement à un plan » qu'il ne s'agit pas d'un câblé ou d'un tresse et que les filaments sont disposés parallèlement, à la précision géométrique de l'arrangement près. La direction de renforcement privilégiée est par exemple la direction des contraintes de traction dans la pièce à fabriquer. Mais on peut aussi partir d'un ruban ou d'un tissu ayant non seulement des fibres orientées parallèlement entre elles, appelées fils de chaîne, que l'on orientera selon ladite direction privilégiée, et contenant en outre d'autres fibres, constituant par exemple des fils de trame, quelle qu'en soit la densité.

L'étape d'imprégnation des fibres n'est pas en soi spécifique de la présente invention, l'homme du métier pouvant aisément sélectionner toute méthode convenable, l'imprégnation pouvant précéder ou suivre la phase d'arrangement des fibres parallèlement à un plan. Le fait d'arranger les fibres parallèlement à un plan a pour but que, au plus tard pendant que l'on commence la polymérisation de la résine, les fibres de renforcement soient ordonnées convenablement pour qu'elles soient, dans la pièce composite finale, judicieusement disposées pour procurer pleinement l'effet de renforcement.

On entend par « précomposite » un matériau dont la résine est prépolymérisée jusqu'à former un milieu solide (stade dit de gélification ou au delà), afin que le précomposite possède une consistance suffisante pour pouvoir être installée dans un moule ouvert, avec les sollicitations mécaniques que cela suppose, sans risquer un « essorage » des fibres par lequel le taux de résine de la préforme diminuerait de façon non maîtrisée. La polymérisation enclenchée par rayonnement ionisant non seulement permet d'atteindre ce stade, mais permet aussi d'arrêter le processus de polymérisation en cessant d'émettre ledit rayonnement. Ceci, associé à une mise en oeuvre du matériau par stratification en couches suffisamment minces, permet de reconstituer un bloc de forme et d'épaisseur quelconques, par rapport à un matériau monolithique préparé avec la même résine et les mêmes fibres en densité identique, préparé par exemple par pultrusion.

Comme rayonnement ionisant convenable, il est proposé d'utiliser un rayonnement dans le spectre allant de 300 nm à 450 nm, appelé ci-dessous par convention spectre ultraviolet - visible.

Par exemple, on prépare un précomposite en ruban d'épaisseur de 0.1 mm environ (largeur quelconque, choisie plutôt en fonction de la pièce à fabriquer), et la pièce constituée à partir de tronçons de ce ruban jouit des mêmes propriétés qu'un monolithe, c'est à dire une pièce de forme simple qui n'est pas constituée par stratification et superposition de couches minces. En d'autres termes, on n'observe pas de dégradation des propriétés qui sont celles dues à la résine choisie et surtout dues à la fibre de renforcement choisie. Soulignons que, lors de l'empilage, rien n'interdit de croiser les fibres d'un tronçon à l'autre, en fonction de l'effet de renforcement visé pour la pièce en composite à fabriquer. Il s'agit là d'un paramètre de conception de la pièce en composite sur lequel on ne reviendra pas dans la suite, mais qui entre dans le champ de l'invention.

Selon un aspect plus particulier de l'invention, lors de l'application des tronçons sur ledit support, on exerce des contraintes de déformation sur lesdits tronçons de précomposite afin de les forcer à épouser intimement ladite forme du support. C'est d'une part l'état de prépolymérisation atteint, parfaitement maîtrisé grâce à une prépolymérisation par un rayonnement dans le spectre ultraviolet - visible, et d'autre part la subdivision en plusieurs couches de faible épaisseur, qui permettent à la fois d'imposer des rayons de courbure assez petits sans qu'il n'en résulte de contraintes résiduelles importantes au sein de chaque tronçon, et sans qu'il n'en résulte de dispersions des fibres dans la section transversale de l'empilage, notamment des dispersions dans l'épaisseur. Le rappel élastique des empilages ainsi réalisés vers une configuration dans laquelle les contraintes internes seraient nulles est relativement faible, ce qui permet assez aisément de maintenir mécaniquement ou de figer la déformation imposée sans gêner les étapes ultérieures de réalisation de la pièce composite finale.

Le fait d'effectuer le commencement de la polymérisation de la résine en couche d'épaisseur très inférieure à l'épaisseur de la pièce composite finale facilite les déformations dont on a parlé ci-dessus. En considérant le rayon de courbure minimal « r » de ladite pièce composite, le commencement de la polymérisation est avantageusement effectué en couche d'épaisseur « e » telle que e/r est plus petit ou égal à $1/20$. De préférence, et notamment pour faciliter le maintien provisoire de l'état déformé avant que la suite du procédé ne fige définitivement la structure du produit final, le commencement de la polymérisation est effectué en couche d'épaisseur « e » telle que e/r est plus petit que ou égal à $1/150$.

Deux exemples de mise en oeuvre du procédé selon l'invention vont maintenant être décrits à l'aide des figures annexées suivantes :

- la figure 1 est un schéma partiel d'une installation mettant oeuvre une première phase du procédé selon l'invention ;
- la figure 2 est un schéma illustrant une phase ultérieure du procédé selon l'invention appliqué à la réalisation d'une pièce composite ;
- la figure 3 est un schéma illustrant la phase suivant celle illustrée à la figure 2 ;
- la figure 4 est un schéma illustrant une phase ultérieure du procédé selon l'invention appliqué à la réalisation d'une pièce lamifiée comportant à la fois une pièce composite et du caoutchouc ;

■ la figure 5 est un schéma illustrant la phase suivant celle illustrée à la figure 4.

On voit à la figure 1 une bobine 10 contenant un filé 11 qui, dans l'exemple illustré, est constitué par des fibres de verre. On a schématisé ensuite un dispositif d'imprégnation 20 comportant un réservoir 21 contenant une composition à base d'une résine thermodurcissable et un photoinitiateur approprié au rayonnement par lequel ladite composition va être traitée. Le dispositif d'imprégnation 20 comporte une chambre d'imprégnation 22. Il en ressort un préimprégné 12 qui est introduit dans un dispositif de prépolymérisation 30, dans lequel le préimprégné 12 est prépolymérisé par un rayonnement approprié, le traitement étant effectué à l'abri de l'oxygène. Quant au rayonnement 31 auquel on expose la composition, sa longueur d'onde est typiquement inférieure à 450 nanomètres, de préférence comprise entre 300 nm et 450 nm. On peut par exemple utiliser une lampe à ultraviolets. Des galets 40 entraînent le précomposite 13 obtenu dans le sens de la flèche F. Enfin, une cisaille 50 permet de prélever des tronçons 14 dans le précomposite fabriqué en continu, pour les mettre en oeuvre comme expliqué dans la suite.

Ensuite vient la phase de mise en oeuvre des tronçons 14 de précomposite. A la figure 2, on voit un support 61 dont la forme permet de fabriquer un objet en « C » (par exemple un ressort en C). Les tronçons 14 de précomposite sont déformés (voir flèches D à la figure 2) pour leur faire épouser la forme du support 61. Les tronçons sont disposés sur le support 61 de façon à ce que les fibres soient parallèles au plan de la figure 2, en cheminant d'un bout à l'autre de l'objet en C.

Le niveau de prépolymérisation doit être suffisamment élevé pour permettre l'empilage des tronçons 14 sur le support voulu sans provoquer de flambage des fibres 11 situées à l'intérieur de la courbure du tronçon 14 déformé, et pour éviter que la composition à base de résine ne se répande en dehors du précomposite lors de la déformation, et aussi lors d'un traitement thermique ultérieur sous pression. Ce niveau de prépolymérisation doit cependant être suffisamment faible pour que la poursuite de la polymérisation d'un empilage de plusieurs tronçons de ce précomposite sous l'effet conjugué de la température et de la pression crée des liaisons au travers de l'interface entre deux tronçons de précomposite adjacents, afin d'obtenir un objet en matériau composite doté d'excellentes propriétés mécaniques, notamment en flexion et en cisaillement.

Il est proposé de contrôler expérimentalement le niveau de prépolymérisation au moyen d'une analyse de la dureté Shore D du précomposite. Le commencement de la polymérisation est de préférence arrêté par exemple avant que la dureté Shore D du précomposite soit supérieure à 65 si l'on vise des dureté Shore D de l'ordre de 90 à 95 pour le composite final. Plus généralement, on propose que l'étape de commencement de la polymérisation soit arrêté avant que l'indice D constitué par la dureté Shore D du précomposite divisée par la dureté Shore D du composite final ait atteint une valeur de l'ordre de 0.7.

On peut aussi contrôler expérimentalement le niveau de prépolymérisation au moyen d'une analyse de la température de transition vitreuse T_g de la composition du précomposite. Le commencement de la polymérisation est de préférence arrêté avant que la température de transition vitreuse T_g de la composition du précomposite ait atteint une valeur de l'ordre de 130°C, dans le cas où la transition vitreuse T_g du composition du composite final serait de l'ordre de 160. On propose une règle de bonne pratique selon laquelle, en considérant l'indice $T = T_{gf} - T_{gpr}$, T_{gpr} étant la température de transition vitreuse de la composition du précomposite et T_{gf} étant la température de transition vitreuse de la composition du composite final, le commencement de la polymérisation soit arrêté avant l'indice T ne soit devenu inférieur à 30°C.

En outre, afin que le niveau de prépolymérisation du précomposite soit suffisant, le commencement de la polymérisation est avantageusement arrêté au-delà du point de gélification de la résine. Le niveau de prépolymérisation voulu est atteint en adaptant le temps de traitement aux rayonnements ultraviolet - visible (vitesse de défilement imposée par les galets 40, longueur du dispositif de prépolymérisation 30).

Pour faire épouser au précomposite la forme de la surface du support 61, on peut envisager les possibilités suivantes. Soit lesdits tronçons 14 de précomposite sont empilés et déformés individuellement (voir flèches D à la figure 2) pour leur faire épouser chacun successivement la forme du support 61. Soit lesdits tronçons 14 de précomposite sont empilés et déformés par groupes de plusieurs, ou tous ensemble, pour leur faire épouser collectivement la forme du support 61.

Dans tous les cas, bien que le nerf des tronçons 14 soit assez faible, il convient de faire en sorte que l'empilage de tronçons de précomposite garde une forme en C, au moins suffisamment pour

permettre la mise en oeuvre des étapes suivantes. On peut maintenir provisoirement les différents tronçons 14 superposés sur ledit support 61 en interposant au moins partiellement une couche 15 de ladite composition, par exemple aux extrémités du C et à la surface de l'un au moins des tronçons à maintenir l'un sur l'autre, comme montré à la figure 2. Il suffit d'exposer au moins partiellement ladite couche 15 à un rayonnement ultraviolet - visible, même au travers des tronçons 14 comme schématisé à la figure 2, pour polymériser partiellement la résine de ladite couche 15. Bien entendu, tant que la liaison entre tronçons adjacents décrite ci-dessus n'est pas réalisée, ou plus généralement tant que, quelle que soit la manière, on n'a pas fait en sorte que les tronçons se maintiennent spontanément à la déformation imposée, il faut les maintenir en appliquant extérieurement les forces appropriées.

En variante du maintien provisoire des différents tronçons 14 par photoinitiation, on peut envisager de soumettre l'empilage à un moulage sous une pression et à une température appropriées (par exemple de l'ordre de 130°C) afin de poursuivre au moins partiellement la polymérisation de la résine, avant d'autres étapes intermédiaires éventuelles et avant le moulage final. Dans une autre variante, on peut envisager de maintenir provisoirement les différents tronçons 14 superposés sur ledit support 61 en interposant une couche de maintien provisoire comportant essentiellement une composition de haute viscosité. Signalons encore que ces différentes méthodes peuvent aussi être utilisées concomitamment.

La figure 3 schématise l'étape finale. Un contre-moule 62 est amené par dessus le support 61 revêtu d'un empilage 16 de tronçons 14 de précomposite. On effectue un moulage final sous pression, par exemple de l'ordre de 10 bars. La température lors du moulage sous pression est de préférence supérieure à la température de transition vitreuse T_g de la composition du précomposite. A titre indicatif, une température de traitement convenable est de l'ordre de 150°C au moins. Les propriétés finales du matériau ne sont pas dues à ladite prépolymérisation. Elles résultent du traitement thermique pendant cette étape de moulage final.

Grâce au fait que le contrôle du degré de polymérisation, dans l'étape de commencement de la polymérisation de la résine, n'est pas effectué par voie thermique, il est possible d'ajuster la viscosité de la composition au stade de l'imprégnation des fibres par une élévation modérée de la température de ladite composition. Par exemple, on peut chauffer jusqu'à 80°C environ, sans qu'il n'en résulte d'effet sensible sur la stabilité de la résine. Cela permet une bien meilleure

imprégnation des fibres. On peut ainsi disposer d'un paramètre de réglage de la phase d'imprégnation indépendant des paramètres des étapes ultérieures du procédé.

Le tableau suivant donne des résultats comparatifs sur différents échantillons dans le cas où la résine utilisée est une résine époxydique insaturée par un acide monocarboxylique insaturé, du type indiqué. Notons au passage que, dans ce cas et en variante de ce qui a été dit au paragraphe précédent, on peut ajuster la viscosité de ladite composition en faisant varier la proportion de monomère copolymérisable avec la résine, par exemple en faisant varier la proportion de styrène. Les échantillons préparés sont des blocs parallélépipédiques d'épaisseur de 2 mm. Dans l'exemple de mise en oeuvre de l'invention, le photoinitiateur est l'oxyde de bis(2, 4, 6-triméthylbenzoyl)-phénylphosphine.

Dans tous les exemples, les fibres de renforcement sont des fibres de verre, du type indiqué. Sous la colonne « préparation », « moulage direct » signifie que l'on a préparé un monolithe équivalent sans stratification aucune ; des fibres parallèles entre elles sont régulièrement réparties dans la matrice en résine. Tous les échantillons ont subi un moulage final avec traitement thermique sous pression. Le témoin 1 a été préparé avec un préimprégné de fibres unidirectionnelles, disponible dans le commerce sous la dénomination Prepreg Vicotex (référence BE M10 / 29.5% / 25x2400 - Bande de verre P122 EPOXY 60 mm), et constitué de fibres de verre unidirectionnelles noyées dans une résine epoxy, fabriqué par Hexcel Composites S.A.. Le témoin 2 comporte des filés disponibles dans le commerce sous la dénomination PPG 2001 300Tex, noyés dans une résine disponible dans le commerce sous la dénomination Atlac 590 (fabriquant Mäder Kunsthharze AG). Le témoin 3 est obtenu par empilage de 10 tronçons de précomposite, le précomposite ayant été prépolymérisé par voie thermique. Il comporte les mêmes fibres de verre noyées dans la même résine que le témoin 2. L'invention est un échantillon obtenu par empilage de 10 tronçons de précomposite, le précomposite ayant été prépolymérisé par exposition pendant quelques secondes de couches de 0.2mm d'épaisseur protégées par deux films nylon de 50 microns sous rayonnement ultraviolet-visible (Tube UV Philips TLK 40W/03). Le précomposite s'avère suffisamment transparent aux rayonnements pour que la prépolymérisation soit bien homogène et pour que le maintien provisoire tel qu'exposé ci-dessus, dans lequel le traitement aux rayonnements est effectué au travers d'un tronçon déjà prépolymérisé, soit efficace. L'invention comporte les mêmes fibres de verre noyées dans la même résine que le témoin 2.

	Résine	Fibre de verre	Taux de fibre	Préparation	Durcissement
Témoin 1	Epoxy M10	Vetrotex RO 99 2400 P122	72	Moulage direct	1 h à 120°C + 1h à 150°C
Témoin 2	Atlac 590	PPG 2001 300Tex	73	Moulage direct	15 min à 120°C + 15 min à 165°C
Témoin 3	Atlac 590	PPG 2001 300Tex	74	Empilage 10 couches	15 min à 120°C + 15 min à 165°C
échantillon de l'invention	Atlac 590	PPG 2001 300Tex	70	Traitement UV puis empilage de 10 couches	15 min à 165°C

	Test de Flexion		Test de cisaillement
	Module d'Young (MPa)	Contrainte rupture (MPa)	Contrainte rupture (MPa)
Témoin 1	40977	1374	78
Témoin 2	37142	1145	83
Témoin 3	28140	733	28
échantillon de l'invention	40956	1184	78

Les témoins 1 et 2 illustrent les meilleures performances que l'on peut attendre d'un monolithe correctement préparé. Les performances mécaniques des échantillons sont illustrées par la valeur du Module de Young, par la contrainte maximale à la rupture de l'échantillon en test de flexion (Norme Afnor T57-302), et par la contrainte de cisaillement maximale à la rupture (Norme Afnor T57-303), cette dernière propriété permettant notamment de bien mettre en évidence la qualité de la solidarisation entre les strates du témoin 3 et de l'échantillon selon l'invention. On observe une dégradation notable des propriétés du témoin 3, surtout une dégradation considérable de la contrainte de cisaillement maximale à la rupture. En revanche, l'invention permet de retrouver sensiblement les propriétés du témoin 2, qui est un monolithe directement comparable. Les propriétés mécaniques du matériau sont les mêmes, que les tronçons de précomposite aient été déformés ou non.

Ainsi, l'invention s'étend aussi à un matériau composite stratifié de forme non plane, comportant des fibres de renforcement noyées dans une matrice organique thermodurcie résultant d'une copolymérisation d'une résine époxydique insaturée par un acide monocarboxylique insaturé et d'un monomère à insaturation éthylénique, dans lequel lesdites fibres sont toutes parallèles entre elles dans chaque strate, dans lequel chaque strate est d'épaisseur typiquement inférieure à 0.3 millimètre, dans lequel les fibres sont toutes confinées à l'intérieur d'une seule desdites strates, dans lequel la température de transition vitreuse T_g de la matrice est supérieure ou égale à 150°C, et dans lequel la dureté Shore D du matériau est supérieure ou égale à 80.

L'invention permet d'obtenir un produit intermédiaire constitué essentiellement par un précomposite préparé en grande longueur et en épaisseur typiquement inférieure à 0.3 millimètre, comportant des fibres de renforcement unidirectionnelles parallèles à ladite grande longueur, noyées dans une matrice dont la composition de départ comprend au moins une résine époxydique insaturée par un acide monocarboxylique insaturé, un monomère à insaturation éthylénique et un photoinitiateur de polymérisation, dans lequel la température de transition vitreuse T_g de la matrice est comprise entre 100°C et 130°C, et dans lequel la dureté Shore D de ce précomposite est inférieure à 65, revêtu d'un film de protection opaque au rayonnement ultraviolet - visible. Grâce au film de protection, ce produit intermédiaire peut être stocké sans que le taux de prépolymérisation n'évolue sensiblement. Il peut être utilisé sur un autre site et mis en oeuvre selon les indications du procédé de l'invention.

Selon un autre aspect particulier, l'invention concerne un procédé de solidarisation d'un matériau composite à du caoutchouc. Le procédé décrit permet de réaliser un lamifié dans lequel lesdites pièces composites sont intimement solidarisées à du caoutchouc. A cette fin et de préférence, sur la surface de chaque tronçon destinée à recevoir une couche de caoutchouc, on dépose une couche de colle résorcinol formaldéhyde latex (RFL), ladite couche de colle RFL étant séchée sans atteindre une température supérieure à 100°C, c'est à dire sans traitement thermique à haute température, avant de recevoir ladite couche de caoutchouc. Lors du moulage final, on obtient une bonne solidarisation entre les éléments en composite et le caoutchouc.

L'invention s'étend donc aussi à un matériau dans lequel, entre certaines desdites strates au moins, est interposée une couche 17 de composition à base d'élastomère vulcanisable au soufre. De

manière avantageuse, entre certaines desdites strates au moins et ladite couche de composition à base d'élastomère vulcanisable au soufre, est interposée une couche de colle résorcinol formaldéhyde latex (RFL).

La figure 4 montre le support 61 d'abord recouvert par deux tronçons 14 de précomposite empilés, déformés et maintenus provisoirement par une couche 15 de la composition prépolymérisée par rayonnement ultraviolet. Les deux strates ainsi déposées et préstabilisées conservent spontanément leur forme en C. Une couche 17 d'une composition à base de caoutchouc crue est ensuite déposée par dessus le deuxième tronçon 14. Bien entendu, la composition à base de caoutchouc peut épouser sans grande difficulté la forme imposée aux premières couches de précomposite. Puis l'on peut poursuivre l'empilage de tronçons 14 de précomposite, avec maintien provisoire de l'état déformé. On peut bien entendu utiliser tous les moyens décrits pour la figure 2.

L'étape de moulage final, illustrée à la figure 5, permet à la fois la vulcanisation du caoutchouc, la polymérisation complète de la résine et la solidarisation du caoutchouc et de la résine. Un contre-moule 63 est amené par dessus le support 61 revêtu d'un empilage 18 de tronçons 14 de précomposite avec interposition d'une couche 17 de caoutchouc. On effectue un moulage final avec traitement thermique sous pression. L'utilisation d'une colle RFL non polymérisée, déposée sur ces tronçons de précomposite, permet de ne pas recourir à des élastomères spéciaux pour coller le caoutchouc sur le matériau composite.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de pièces composites d'épaisseur donnée, contenant des fibres de renforcement (11) parallèles à une direction de renforcement privilégiée, lesdites fibres étant noyées dans une matrice à base d'une composition contenant une résine et un photo initiateur de polymérisation, comportant les étapes suivantes :

- disposer lesdites fibres de renforcement sensiblement parallèlement à un plan et les imprégner de ladite composition ;
- exposer la composition contenant lesdites fibres, en couche d'épaisseur très inférieure à ladite épaisseur donnée, à un rayonnement ionisant (31), pour commencer la polymérisation de la résine et obtenir un précomposite dans lequel ladite composition est sensiblement en phase solide ;
- prélever des tronçons (14) dans le précomposite et les appliquer sur un support (61) dont la forme est dictée par la forme d'une face de la pièce composite à fabriquer, en les empilant les uns sur les autres en nombre dicté par ladite épaisseur donnée, et leur faire épouser intimement ladite forme du support ;
- soumettre l'empilage à un moulage final sous une pression et à une température appropriées afin de polymériser la résine et de solidariser les différents tronçons de précomposite.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le rayonnement (31) est compris dans le spectre ultraviolet - visible.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel, lors de l'application des tronçons (14) sur ledit support (61), on exerce des contraintes de déformation sur lesdits tronçons de précomposite afin de les forcer à épouser intimement ladite forme du support.

4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel, en considérant le rayon de courbure minimal « r » de ladite pièce composite, le commencement de la polymérisation est effectué en couche d'épaisseur « e » telle que e/r est plus petit ou égal à $1/20$.

5. Procédé selon la revendication 3 dans lequel, en considérant le rayon de courbure minimal « r » de ladite pièce composite, le commencement de la polymérisation est effectué en couche d'épaisseur « e » telle que e/r est plus petit ou égal à $1/150$.

6. Procédé selon l'une des revendications 3 à 5, dans lequel lesdits tronçons (14) de précomposite sont empilés et déformés individuellement pour leur faire épouser chacun successivement ladite forme du support.

7. Procédé selon l'une des revendications 3 à 5, dans lequel lesdits tronçons (14) de précomposite sont empilés et déformés par groupes de plusieurs pour leur faire épouser collectivement ladite forme du support.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel la température lors du moulage sous pression à l'étape de moulage final est supérieure à la température de transition vitreuse T_g de la composition du précomposite.

9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel le commencement de la polymérisation est arrêté avant que l'indice $T = T_{gf} - T_{gpr}$, T_{gpr} étant la température de transition vitreuse de la composition du précomposite et T_{gf} étant la température de transition vitreuse du composite final ne soit devenu inférieur à 30°C .

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel le commencement de la polymérisation est arrêté avant que l'indice D constitué par la dureté Shore D du précomposite divisée par la dureté Shore D du composite final ait atteint une valeur de l'ordre de 0.7.

11. Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10, dans lequel le commencement de la polymérisation est arrêté au-delà du point de gélification de la résine.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel l'étape pendant laquelle on expose ladite composition à un rayonnement approprié est effectuée à l'abri de l'oxygène.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel on maintient provisoirement les différents tronçons superposés sur ledit support en interposant au moins partiellement une couche

(15) de ladite composition, et en exposant au moins partiellement ladite couche interposée à un rayonnement dans le spectre ultraviolet - visible, pour prépolymériser la résine de ladite couche interposée.

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel on maintient provisoirement les différents tronçons superposés sur ledit support en soumettant l'empilage à un moulage sous une pression et à une température appropriées afin de poursuivre au moins partiellement la polymérisation de la résine, avant d'autres étapes intermédiaires éventuelles et avant le moulage final.

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel on maintient provisoirement les différents tronçons superposés sur ledit support en interposant une couche de maintien provisoire comportant essentiellement une composition de haute viscosité.

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, dans lequel on ajuste la viscosité de ladite composition au stade de l'imprégnation des fibres par une élévation de température de ladite composition.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, dans lequel la résine est une résine époxydique insaturée par un acide monocarboxylique insaturé.

18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel on ajuste la viscosité de ladite composition en faisant varier la proportion de monomère copolymérisable avec la résine.

19. Procédé selon la revendication 18, dans lequel ledit monomère est du styrène.

20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 19, dans lequel le photoinitiateur est l'oxyde de bis(2, 4, 6-triméthylbenzoyl)-phénylphosphine.

21. Procédé selon l'une des revendications 1 à 20, dans lequel les fibres de renforcement (11) sont des fibres de verre.

22. Procédé selon l'une des revendications 1 à 21, dans lequel on interpose une couche (17) de composition à base d'élastomère vulcanisable au soufre entre certains des tronçons de précomposite.

23. Procédé selon la revendication 22 dans lequel, à la surface de chaque tronçon destinée à recevoir une couche de composition à base d'élastomère vulcanisable au soufre, on dépose une couche de colle résorcinol formaldéhyde latex (RFL), ladite couche de colle RFL étant séchée sans atteindre une température supérieure à 100°C avant de recevoir ladite couche de composition à base d'élastomère vulcanisable au soufre.

24. Procédé selon l'une des revendications 22 ou 23, dans lequel l'étape de moulage final permet à la fois la vulcanisation de la composition à base d'élastomère vulcanisable au soufre, la polymérisation complète de la résine et la solidarisation de la composition à base d'élastomère vulcanisable au soufre et de la résine.

25. Matériau composite stratifié de forme non plane, comportant des fibres de renforcement noyées dans une matrice organique therm durcie résultant d'une copolymérisation d'une résine époxydique insaturée par un acide monocarboxylique insaturé et d'un monomère à insaturation éthylénique, dans lequel lesdites fibres sont toutes parallèles entre elles dans chaque strate, dans lequel chaque strate est d'épaisseur inférieure à 0.3 millimètre, dans lequel les fibres sont toutes confinées à l'intérieur d'une seule desdites strates, dans lequel la température de transition vitreuse T_g de la matrice est supérieure ou égale à 150°C, et dans lequel la dureté Shore D du matériau est supérieure ou égale à 80.

26. Matériau selon la revendication 25 dans lequel, entre certaines desdites strates au moins, est interposée une couche de composition à base d'élastomère vulcanisable au soufre.

27. Matériau selon la revendication 26 dans lequel, entre certaines desdites strates au moins et ladite couche de composition à base d'élastomère vulcanisable au soufre, est interposée une couche de colle résorcinol formaldéhyde latex (RFL).

28. Précomposite préparé en grande longueur et en épaisseur inférieure à 0.3 millimètre, comportant des fibres de renforcement unidirectionnelles parallèles à ladite grande longueur,

noyées dans une matrice dont la composition de départ comprend au moins une résine époxydique insaturée par un acide monocarboxylique insaturé, un monomère à insaturation éthylénique et un photoinitiateur de polymérisation, dans lequel la température de transition vitreuse T_g de la matrice est comprise entre 100°C et 130°C, et dans lequel la dureté Shore D de ce précomposite est inférieure à 65, revêtu d'un film de protection opaque au rayonnement ultraviolet - visible.

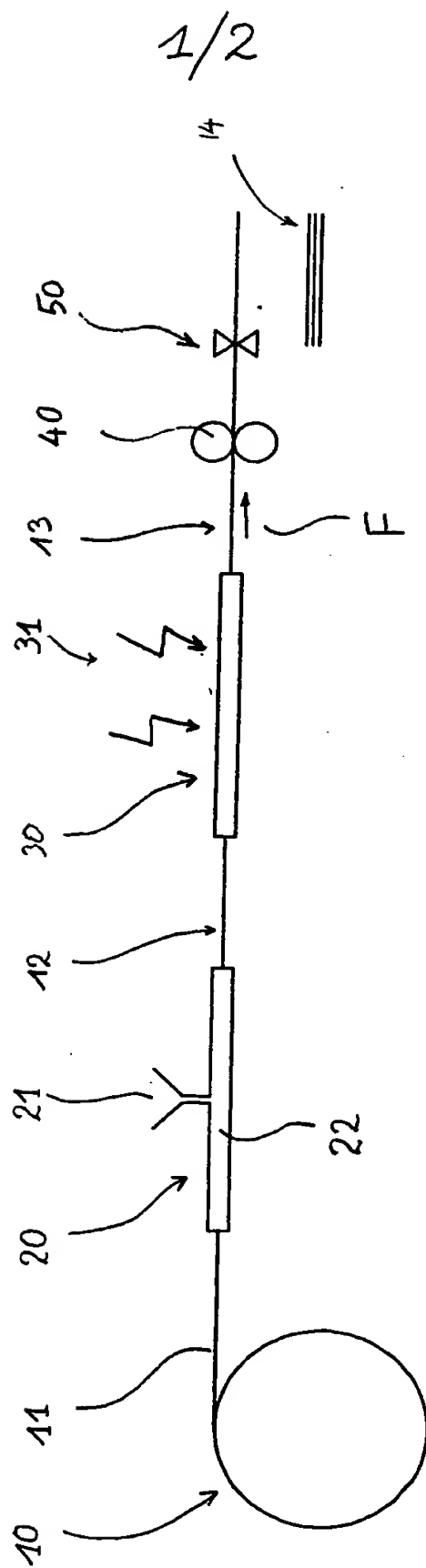


Figure 1

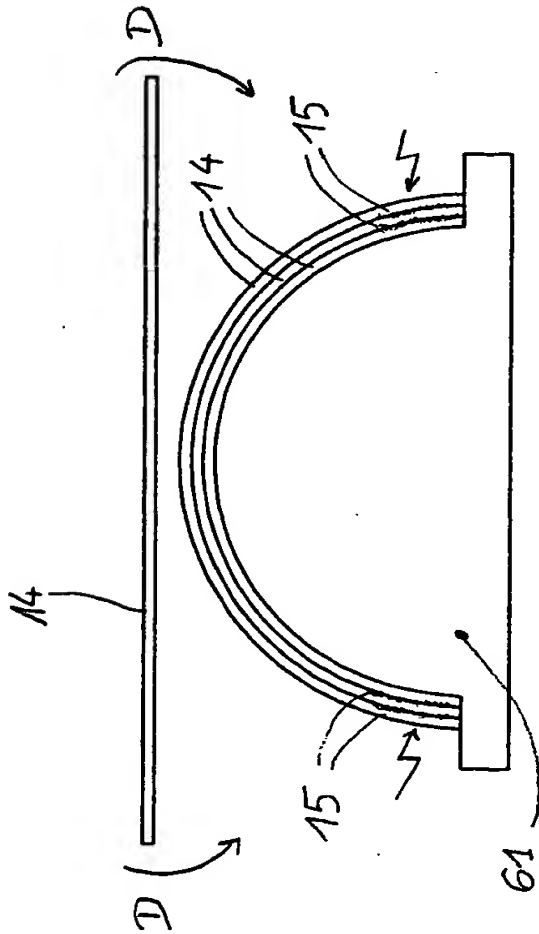


Figure 2

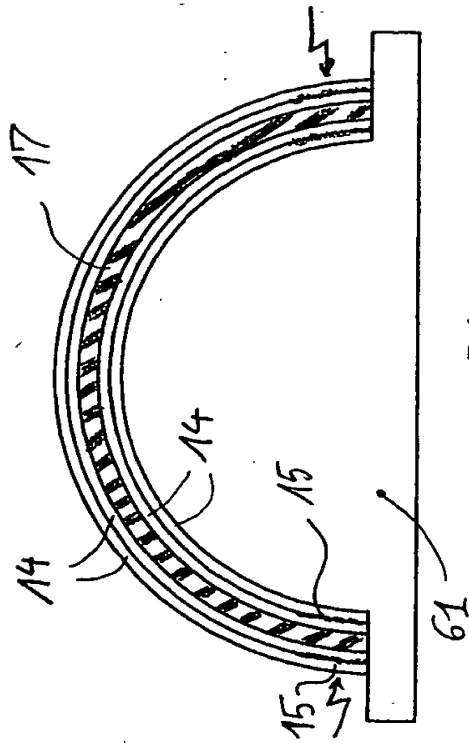


Figure 4

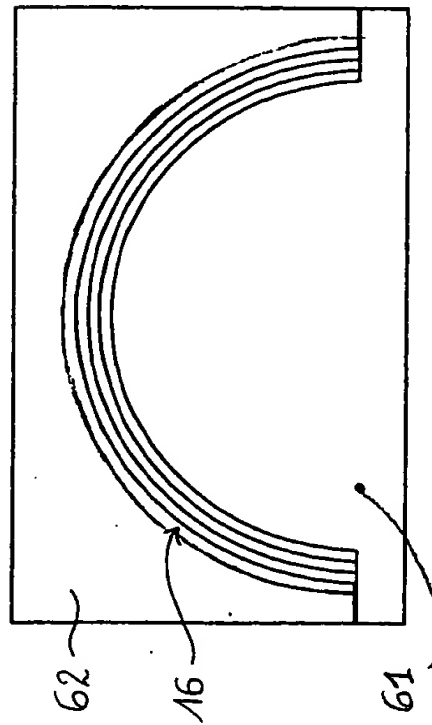


Figure 3

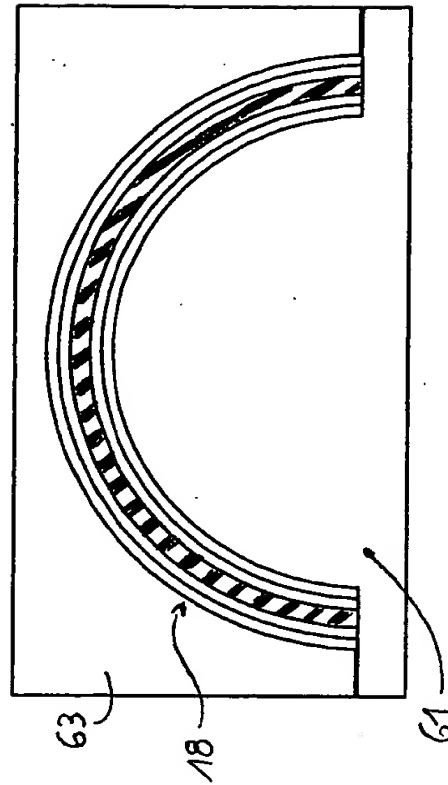


Figure 5

THIS PAGE BLANK (USPTO)